

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-057151

(43)Date of publication of application : 22.02.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/312

H01L 21/02

H01L 21/265

H01L 21/027

H01L 21/31

(21)Application number : 2000-242989

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 10.08.2000

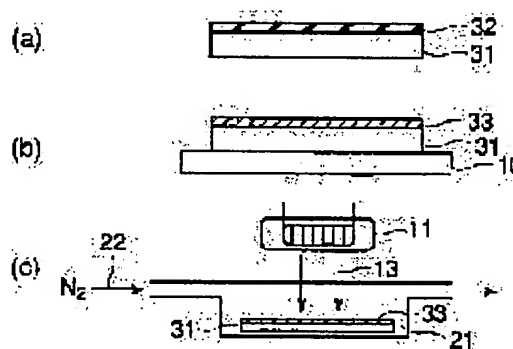
(72)Inventor : NAKASUGI TETSUO
ONISHI KIYONOBU

(54) METHOD AND DEVICE FOR FORMATION OF MODIFIED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a formation method of a charging prevention film which is well consistent with a lithography process.

SOLUTION: A polyamide acid film 32 is formed by a rotary coating method and then the polyamide acid film 32 is heated and the polyamide acid film 32 is converted to a polyimide film 33. Thereafter, the polyimide film 33 is irradiated with energy beam 13 and graphitized. Thereby, resistance of the polyimide film 33 is lowered so as to be used as a charging prevention film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-57151

(P2002-57151A)

(43)公開日 平成14年2月22日(2002.2.22)

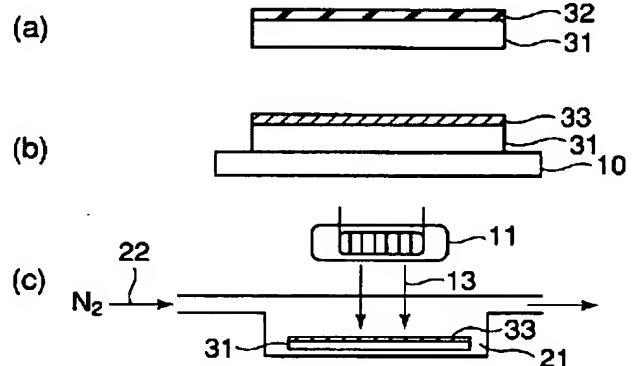
| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームト* (参考) |
|--------------------------------------|-----------------------------|----------------|---|
| H 0 1 L 21/312 | | H 0 1 L 21/312 | B 5 F 0 4 5 |
| 21/02 | | 21/02 | N 5 F 0 5 6 |
| 21/265 | | 21/31 | Z 5 F 0 5 8 |
| 21/027 | | 21/265 | A |
| | | | N |
| 審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く | | | |
| (21)出願番号 | 特願2000-242989(P2000-242989) | (71)出願人 | 000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号 |
| (22)出願日 | 平成12年8月10日(2000.8.10) | (72)発明者 | 中杉 哲郎 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株 式会社東芝横浜事業所内 |
| | | (72)発明者 | 大西 廉伸 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株 式会社東芝横浜事業所内 |
| | | (74)代理人 | 100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外6名) |
| | | 最終頁に続く | |

(54)【発明の名称】 改質膜の形成方法および形成装置

(57)【要約】

【課題】リソグラフィプロセスと整合性の良い帯電防止膜の形成方法を実現すること。

【解決手段】ポリアミド酸膜32を回転塗布法により形成し、次にポリアミド酸膜32を加熱してポリアミド酸膜32をポリイミド膜33に転化し、次にポリイミド膜33にエネルギー線13を照射し、ポリイミド膜33をグラファイト化することによって、ポリイミド膜33の抵抗を帯電防止膜として利用できる程度まで下げる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に第1の膜を形成する工程と、前記第1の膜を加熱し、前記第1の膜の全体を第2の膜に改質する工程と、前記第2の膜の全体またはその一部にエネルギー線を照射し、このエネルギー線が照射された部分の前記第2の膜を第3の膜に改質する工程とを有することを特徴とする改質膜の形成方法。

【請求項2】前記第2の膜にエネルギー線を照射するときに、前記第2の膜の温度を制御することを特徴とする請求項1に記載の改質膜の形成方法。

【請求項3】前記基板を加熱することで、前記第2の膜の温度を制御することを特徴とする請求項2に記載の改質膜の形成方法。

【請求項4】前記第2の膜にエネルギー線を照射するときに、前記第2の膜の周囲の雰囲気中の酸素濃度を制御することを特徴とする請求項2に記載の改質膜の形成方法。

【請求項5】前記第3の膜は、前記第2の膜よりも抵抗が低いことを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の改質膜の形成方法。

【請求項6】前記第1の膜はポリアミド酸膜、前記第2の膜はポリイミド膜、前記第3の膜はグラファイト化されたポリイミド膜であることを特徴とする請求項5に記載の改質膜の形成方法。

【請求項7】前記エネルギー線の波長は300nm以下であることを特徴とする請求項6に記載の改質膜の形成方法。

【請求項8】前記エネルギー線の照射時間は5ms以下であることを特徴とする請求項6または7に記載の改質膜の形成方法。

【請求項9】基板上に膜を形成する膜形成手段と、前記膜を加熱する第1の加熱手段と、前記膜にエネルギー線を照射する照射手段と、前記膜にエネルギー線を照射するときに、前記膜を加熱する第2の加熱手段と、前記膜にエネルギー線を照射するときに、前記膜の周囲の雰囲気制御する雰囲気制御手段とを具備してなることを特徴とする改質膜の形成装置。

【請求項10】前記照射手段は、Xeフラッシュランプまたはエキシマレーザーを含むことを特徴とする請求項9に記載の改質膜の形成装置。

【請求項11】前記膜の所定の領域に前記エネルギー線を選択的に照射するための選択手段をさらに含むことを特徴とする請求項9に記載の改質膜の形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体技術に係わり、特に帯電防止等の機能を有する膜を形成するために利用可能な改質膜の形成方法および形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造プロセスには、電子ビーム露光、イオン注入、プラズマエッチングなど荷電粒子線を用いた工程が多く含まれる。この種の工程では、例えばレジストに電荷が帯電し、ビームの位置がずれるという問題が生じる。また、シリコン酸化膜等の絶縁膜に一定量を超えた電荷が帯電すると、絶縁破壊が発生し、その結果としてデバイス損傷といった深刻な問題が生じる。

【0003】上記問題を解決する方法として、レジスト下層または上層に電荷の帯電を防止する膜（帯電防止膜）を形成する方法が提案されている。この方法によれば、レジストに帯電した電荷が帯電防止膜を介してアースに流れるので、上記問題を解決することができる。

【0004】しかしながら、上記解決方法には以下のような問題が残っている。従来の帯電防止膜は、大きく分けて、A1薄膜等の金属薄膜と、有機系導電膜とがある。金属薄膜はエッチング耐性が高いという利点はあるが、剥離が困難であるという問題がある。一方、有機系導電膜は逆に剥離が容易という利点はあるが、エッチング耐性が低いという問題がある。

【0005】また、位置合わせ方法の一つとして、絶縁体表面の一部を選択的に帯電させる方法がある。この方法は、絶縁体表面の帯電によって誘起される絶縁体表面における電位差と、それに基づく2次電子放出効率の違いを利用した方法である。上記電位差は、絶縁膜の厚さや材質による誘電率の違いに起因する。

【0006】しかしながら、この種の位置合わせ方法は、レジスト下層に帯電防止膜として有機系導電膜を形成する場合には用いることができない。なぜなら、絶縁体表面に帯電した電荷が有機系導電膜を介してアースに流れてしまい、位置合わせマークが消滅してしまうからである。

【0007】このような問題は、マークが形成された領域を避けて有機系導電膜を選択的に形成すれば解決できる。しかし、有機系導電膜は回転塗布法によって形成するため、選択的に形成することは困難である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、レジストの帯電を防ぐ方法として、レジスト上層またはレジスト下層に帯電防止膜を形成する方法が知られていた。しかしながら、従来の帯電防止膜として用いられた金属薄膜または有機系導電膜は、リソグラフィプロセスとの整合性が良くないという問題があった。

【0009】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、半導体プロセスと整合性が取れる帯電防止膜等の機能膜を形成するために利用可能な改質膜の形成方法および形成装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本願において開示される

発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば下記の通りである。すなわち、上記目的を達成するために、本発明に係る改質膜の形成方法は、基板上に第1の膜を形成する工程と、前記第1の膜を加熱し、前記膜の全体を第2の膜に改質する工程と、前記第2の膜の全体またはその一部にエネルギー線を照射し、このエネルギー線が照射された部分の前記第2の膜を第3の膜に改質する工程とを有するものである。

【0011】エネルギー線は所望の領域に容易に選択的に照射することができる。したがって、本発明に係る改質膜の形成方法において、第2の膜の所望の領域を選択的に第3の膜に改質することは容易に行える。

【0012】これにより、基板上に実質的に第2の膜を選択的に形成した状態を実現することが可能となる。したがって、本発明に係る改質膜の形成方法は例えばソグラフィプロセスと整合性の良い帯電防止膜（機能膜）を形成するために利用することができる。

【0013】具体的には、第1の膜をポリアミド酸膜、第2の膜をポリイミド膜、第3の膜をグラファイト化されたポリイミド膜とすることで、前述した帯電領域を位置合わせマークに利用する場合の問題を解決できるようになる。この点に関しては発明の形態でさらに詳細に説明する。

【0014】本発明の上記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記載および添付図面によって明らかにするであろう。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態（以下、実施形態という）を説明する。

【0016】（第1の実施形態）図1は、本発明の第1の実施形態に係る改質膜形成システムを示す模式図である。この改質膜形成システムは、大きく分けて、被改質膜としての塗布膜をウェハ上に形成する塗布膜形成装置1と、塗布膜形成後のウェハを加熱する加熱装置2と、塗布膜にエネルギー線を照射すると同時に、ウェハを加熱する照射・加熱装置3と、ウェハを搬送する搬送装置4とから構成されている。

【0017】ウェハ5はウェハキャリア6から搬送装置4によって取り出され、塗布膜形成装置1に搬送されるようになっている。塗布膜形成装置1に搬送されたウェハ5は回転部7上に設置される。回転部7の回転が始まるとほぼ同時に、ウェハ5上にノズル8から薬液9が液下され、回転塗布が行われ、ウェハ5上に塗布膜が形成される。

【0018】塗布膜が形成されたウェハ5は、搬送装置4によって取り出され、加熱装置2に搬送される。加熱装置2内にはホットプレート10があり、その上にウェハ5は設置される。ウェハ5をホットプレート10により加熱することで、塗布膜を加熱し、塗布膜中に残留する溶媒の除去および塗布膜の改質を行う。

【0019】加熱装置2の加熱時の雰囲気中の酸素濃度、温度および湿度は、図示しない機構によって制御されるようになっている。さらに加熱装置2内に窒素などのガスを導入できるようになっている。加熱時の温度制御は、例えば図4に示すように、階段状の温度制御（ステップベーク）が好ましい。

【0020】加熱が終了したらウェハ5は再び搬送装置4によって取り出され、照射・加熱装置3に搬送される。照射・加熱装置3は、ウェハ5上にエネルギー線を照射するための照射源11およびウェハ5を加熱する加熱器12を含んだものである。ウェハ5は加熱器12上に載置され、その上に設置された照射源11からエネルギー線が照射される。加熱器12は、エネルギー線照射時のウェハ5の温度を所望の温度に設定し、塗布膜の温度を制御するためのものである。

【0021】エネルギー線の照射が終了したウェハ5は、搬送装置4によって取り出され、ウェハキャリア6に戻される。

【0022】図2に、照射・加熱装置3のより詳細な構成を示す。図2に示すように、照射・加熱装置3は、照射源11および加熱器12の他にホルダ21を含んでおり、このホルダ21は石英治具で作製され、200～300 nm程度の波長の光も透過するようになっている。さらに、ホルダ21内は窒素等のガス（パージガス）22でパージでき、その結果としてウェハ5の周囲雰囲気中の酸素や水分の濃度を制御できるようになっている。

【0023】ウェハ5はホルダ21中に収められる。この状態でウェハ5は、ホルダ21の上方に設けられた照射源11によりエネルギー線13が照射される。一方、ホルダ21の下方には、石英製の光ガイド23およびハロゲンランプ24で構成された加熱器12が設けられており、ウェハ5を550℃まで加熱することが可能となっている。

【0024】本実施形態では、照射源11としてXeフラッシュランプを用いる。Xeフラッシュランプの発光は、コンデンサに蓄積した電荷を、Xeガスを封入したランプ内で一気に放電させることによって生じる。放電で加熱されたXeガスはXeイオンと電子に分離し、分離した電子はランプ内の電場で加速されて、さらに他のガス分子に衝突する。発光は、この衝突によって励起または電離したガス分子が転移する過程で生じる。

【0025】ここでは、1回当たりの最大照射エネルギーは20 mJ/cm²であり、連続照射時の照射間隔は約5秒である。照射間隔はコンデンサに電荷を蓄積するために要する時間で制限される。

【0026】図3に、Xeフラッシュランプの分光特性を示す。図3から、光の強度は480 nm付近にピークがあることが分かる。また、200～400 nm域でのUV出力の200～800 nm域に対する割合は、6～20 J/cm²のときで25%であった。

【0027】本実施形態の改質膜形成システムによれば、ウェハ5上に形成した塗布膜に対し、照射源11からのエネルギー線を照射することによって、塗布膜の表面または膜全体を改質し、所望の特性変化を生じせしめることが可能となる。例えば、エネルギー線を照射した領域の表面抵抗を選択的に低くすることが可能となる。

【0028】なお、本実施形態では、照射源11としてXeフラッシュランプを用いたが、膜の改質を行うことができるものであれば他のものでも良く、例えばKrFレーザーやArFレーザー等のエキシマレーザー、電子線、X線、イオンビームでもかまわない。また、エネルギー線照射時のウェハ5の加熱手段としてハロゲンランプ24を用いたが、他の加熱手段、例えばホットプレートを用いても良い。また、本実施形態では、塗布膜の形成方法として回転塗布法を用いたが、他の方法でも良い。例えば、スクリーン印刷と同様の機構を用いた方法により、塗布膜を形成しても良い。

【0029】(第2の実施形態)図5は、本発明の第2の実施形態に係る改質膜の形成方法を示す図である。本実施形態では、第1の実施形態で説明した改質膜形成システムを用いたポリイミド膜の改質方法(グラファイト化方法)について説明する。

【0030】まず、図5(a)に示すように、石英ウェハ31を用意し、この石英ウェハ31上に回転塗布法によりポリアミド酸膜32を形成する。石英ウェハ31を用いた理由は、ポリアミド酸膜32にエネルギー線を照射した後に、ポリイミド膜の抵抗を測定するためである。実際のプロセスでは、例えばSiウェハを用いることになる。

【0031】次に図5(b)に示すように、ホットプレート10上で80度/5分、200度/5分、450度/5分のステップベークを行い、ポリアミド酸膜32をポリイミド膜33に転化させる。すなわち、ポリアミド酸膜32(第1の膜)の全体をポリイミド膜33(第2の膜)に改質するその後、図5(c)に示すように、照射源(Xeフラッシュランプ)11により、ポリイミド膜33の全面にエネルギー線13を照射し、ポリイミド膜33を表面全体がグラファイト化されたポリイミド膜33(第3の膜)に改質する。エネルギー線13の照射1回あたりの照射量は 20 J/cm^2 とし、照射回数は3回とした。石英ウェハ31の温度は室温とし(無加熱)、窒素でホルダ21内をパージしながらエネルギー照射を行った。

【0032】図6に、ポリアミド酸膜およびポリイミド膜の吸光特性を示す。ポリイミド膜は 350 nm ～ 500 nm の波長の光にも吸収を持つため、Xeフラッシュランプによる加熱が可能である。なお、Xeフラッシュランプは、 1 ms 程度の短時間で試料を加熱することが可能である。この結果、下地にほとんど影響を与えずに、ポリイミド膜33を選択的に加熱することが可能と

なる。 5 ms 以下であれば、下地に加熱の影響を与えずに済み、例えば拡散層の再拡散や金属配線の溶融等の問題を招かずに済む。

【0033】エネルギー線13の照射によるポリイミド膜33のグラファイト化を評価するために、エネルギー線照射後のポリイミド膜33の抵抗を測定した。この結果、エネルギー線照射によって、ポリイミド膜33は半透明な褐色の状態からこげ茶色に変化した。抵抗率も $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ から $1.3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ まで減少しており、A1の抵抗率($2.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)とほぼ同等の値を示した。

【0034】以上述べたように本実施形態によれば、石英ウェハ31を加熱することなく、ポリイミド膜33のグラファイト化を行うことができ、その結果としてポリイミド膜33の下に作製された素子に影響を与えることなく、ポリイミド膜33の改質(低抵抗化)を行えるようになる。

【0035】(第3の実施形態)図7は、本発明の第3の実施形態に係る改質膜の形成方法を示す図である。本実施形態では、第1の実施形態で説明した改質膜形成システムを用いたポリイミド膜の改質方法(グラファイト化方法)について説明する。本実施形態が第2の実施形態と異なる点は、ポリイミド膜のグラファイト化を加熱しながら行うことにある。

【0036】まず、図7(a)に示すように、石英ウェハ41上にポリアミド酸膜42を回転塗布法により形成する。ここで、石英ウェハ41を用いた理由は、第2の実施形態のそれと同じである。

【0037】次に図7(b)に示すように、ホットプレート10上で80度/5分、200度/5分、250度/5分、450度/5分のステップベークを行い、ポリアミド酸膜42をポリイミド膜43に転化する。

【0038】その後、図7(c)に示すように、照射源(Xeフラッシュランプ)11により、ポリイミド膜43の全面にエネルギー線13を照射し、ポリイミド膜43を表面全体がグラファイト化されたポリイミド膜43に改質する。エネルギー線13の照射1回あたりの照射量は 20 J/cm^2 とし、照射回数は1回とした。

【0039】このとき、第2の実施形態とは異なり、エネルギー線照射時に、石英ウェハ41を加熱器12により加熱する。すなわち、ハロゲンランプ24からの光を石英製の光ガイド23を介して石英ウェハ41にあて、石英ウェハ41の温度を 400°C に設定する。ここでも、パージガス22によりホルダ21内をパージしながらエネルギー線の照射を行った。

【0040】エネルギー線照射時に加熱を行った場合のポリイミド膜43のグラファイト化を評価するために、エネルギー線照射後のポリイミド膜43の抵抗を測定したところ、抵抗率が $3.9 \Omega \cdot \text{cm}$ まで減少していた。ポリイミド膜43をグラファイト化するために必要な照

射回数は、加熱を行わない場合が3回であったのに対し、加熱を行った場合には1回でも問題はなかった。

【0041】以上述べたように本実施形態によれば、石英ウェハ41（基板）を加熱することにより、エネルギー線13の照射の回数を低減することができ、その結果として下地に作製された素子への影響をさらに低減できるとともに、生産性の向上を図ることが可能となる。また、上記加熱は、400℃の低温加熱なので、既に形成されている半導体素子の特性劣化は起こらない。

【0042】（第4の実施形態）次に本発明の第4の実施形態に係る改質膜の形成方法について説明する。本実施形態でも、第1の実施形態で説明した改質膜形成システムを用いたポリイミド膜の改質方法（グラファイト化方法）について説明する。説明に必要な図面は第3の実施形態に用いた図7と同じなのでそれを用いる。

【0043】本実施形態が第3の実施形態と異なる点は、ポリイミド膜のグラファイト化を加熱しながら行う際に、ポリイミド膜の周囲の雰囲気中の酸素濃度を制御することにある。

【0044】まず、第3の実施形態と同様に、石英ウェハ41上にポリイミド膜43を形成する（図7（a）、図7（b））。

【0045】その後、図7（c）に示すように、Xeフラッシュランプにより、ポリイミド膜43にエネルギー線13を照射すると同時に、ハロゲンランプ24からの光を石英製の光ガイド23を介して石英ウェハ41にあて、石英ウェハ41を低温加熱（予備加熱）する。

【0046】ここで、石英ウェハ41の設定温度は200℃とする。エネルギー線13の照射1回あたりの照射量は20J/cm²とし、照射回数は1回とする。また、エネルギー線13の照射は、パージガス22としての窒素と酸素の混合ガスでホルダ21内をパージし、ホ

ルダ21内の酸素濃度を制御しながら行う。ここで、酸素濃度の値は、例えば20%程度である。

【0047】ポリイミドのグラファイト化は、脱水縮合反応である。この場合、雰囲気中に適度な酸素があると、脱水反応が促進される。通常のオープン内での高温長時間の焼成では、酸素があると、ポリイミド膜中の炭素（C）がCOやCO₂となって焼失し、脱水反応が抑制させる可能性がある。

【0048】しかし、本実施形態のように1ms程度の短時間で加熱するXeフラッシュランプによる照射の場合には、ポリイミド膜の焼失は起きにくいとの結果が得られている。このため、脱水反応が促進され、ポリイミド膜42のグラファイト化を少ない照射量で行えるようになる。例えば、20J/cm²×1回の照射を行った場合、表1に示すように、ハロゲンランプ24による石英ウェハ41の加熱条件に関わらず、N₂（80%）+O₂（20%）雰囲気中（大気中）の方がN₂雰囲気中に比べて抵抗率は低く、2.1～3.0×10⁻⁵Ω・cmであった。

【0049】

【表1】

| 焼成条件 | 表面抵抗[Ω] |
|----------|---------|
| プリベーク | 1.9e17 |
| 450度/30分 | 4.1e17 |
| 450度/1時間 | 2.3e17 |
| 450度/2時間 | 4e20以上 |
| 450度/3時間 | 4e20以上 |

【0050】図13および表2に比較例の測定結果を示す。

【0051】

【表2】

| 照射量 [J/cm ²] | 照射 回数 | 照射時 雰囲気 | 加熱温度 | グラファイト化 の有無 | 抵抗率 [Ω・cm] |
|-----------------------------|----------|---|------|----------------|---------------|
| 15 | 5 | N ₂ | 400 | 無 | 1.0E+06 |
| 20 | 1 | N ₂ | 200 | 有 | 3.8E+04 |
| 20 | 5 | N ₂ | 200 | 有 | 7.5E+06 |
| 20 | 1 | N ₂ | 400 | 有 | 3.9E+00 |
| 20 | 1 | N ₂ +O ₂ (O ₂ =20%) | 200 | 有 | 2.1E-05 |
| 20 | 1 | N ₂ +O ₂ (O ₂ =20%) | 400 | 有 | 3.0E-05 |

【0052】図14は、ハロゲンランプ24からの光を石英製の光ガイド23を介して石英ウェハ41にあてない場合、すなわち石英ウェハ41を予備加熱しない場合のポリイミド膜の焼成温度とポリイミド膜の表面抵抗との関係を、測定により求めた結果を示す図である。表2

は、焼成温度が450℃の場合における焼成条件と表面抵抗との関係を、測定により求めた結果を示す表である。

【0053】図および表から、通常の加熱処理では450℃に加熱しても、表面抵抗は下がらないことが分か

る。600℃以上に加熱すれば、表面抵抗は下がる。しかし、このような高温加熱処理では、既に形成されている半導体素子の特性劣化が劣化するという問題が起こる。

【0054】以上述べたように本実施形態によれば、酸素濃度を制御した雰囲気中で、ポリイミド膜43へのエネルギー線13および石英ウェハ31の加熱を行うことにより、照射量および加熱温度の低減化を図ることができ、その結果としてポリイミド膜43の下に予め作製された素子への影響をさらに低減できるとともに、生産性をさらに向上することが可能となる。なお、酸素濃度の他に水分濃度も制御することで、上記効果をさらに高めることが可能となる。

【0055】(第5の実施形態) 図8は、本発明の第5の実施形態に係る電子ビーム露光方法を示す図である。本実施形態の特徴は、第1の実施形態で説明した改質膜形成システムで形成した帯電防止膜を電子ビーム露光に利用することにある。

【0056】まず、図8(a)に示すように、Siウェハ51を用意する。このSiウェハ51上には位置合わせマーク(不図示)および厚さ2 μ mのシリコン酸化膜(不図示)が形成されている。上記位置合わせマークは上記シリコン酸化膜表面の帯電を利用しないものである。その後、同図(a)に示すように、Siウェハ51の表面にポリアミド酸膜52を回転塗布法により形成する。

【0057】次に図8(b)に示すように、ホットプレート10上で80度/5分、200度/5分、250度/5分、450度/5分のステップベークを行い、ポリアミド酸膜52をポリイミド膜53に転化する。

【0058】次に図8(c)に示すように、照射源(Xeフラッシュランプ)11により、ポリイミド膜53にエネルギー線13を照射し、ポリイミド膜53の表面をグラファイト化する。エネルギー線13の照射1回あたりの照射量は20 J/cm²とし、照射回数は1回とする。エネルギー線13の照射は、パージガス22としての窒素と酸素の混合ガスでホルダ21内をパージしながら行い、ホルダ21内の窒素濃度を5%に制御する。エネルギー線13の照射時に、Siウェハ51の加熱、すなわちポリイミド膜53の加熱は行わない。

【0059】次に図8(d)に示すように、表面がグラファイト化されたポリイミド膜53すなわち帯電防止膜上にEBレジスト54を塗布した後、位置合わせマーク(不図示)を用い、加速電圧10 kVの電子ビーム61により所望のパターンをEBレジスト54上に露光する。

【0060】ここで、グラファイト化されたポリイミド膜53の抵抗は、10⁸ ~ 10¹⁰ Ω 程度なので、電子ビーム61によりEBレジスト54に帯電した負電荷(電子)はポリイミド膜53を介してアースに流れ、EBレ

ジスト54の帯電による電子ビーム61の位置ずれを防止できる。その結果、高精度の電子ビーム露光を行えるようになる。

【0061】次にEBレジスト54を現像する。その結果、図8(e)に示すように、EBレジストからなるレジストパターン54が得られる。このとき、図8(d)の工程で電子ビーム61の位置ずれのない高精度な露光が行えたので、高精度のレジストパターン54が得られる。

【0062】この後、レジストパターン54をマスクにしてポリイミド膜53およびその下の図示しないシリコン酸化膜をエッチングし、シリコン酸化膜からなるパターンを形成する工程、レジストパターン54およびポリイミド膜53を除去する工程が続く。ここで、ポリイミド膜53は、金属薄膜とは異なり、容易に除去できるので、金属薄膜の残存による問題は起こらない。

【0063】以上述べたように本実施形態によれば、図1に示した改質膜形成装置を用いて帯電防止膜としてグラファイト化されたポリイミド膜を形成することで、電子ビーム露光によるリソグラフィプロセスと整合性が取れる帯電防止膜の形成方法を実現することができるようになる。

【0064】以下、本実施形態の方法をシリコン酸化膜のパターニングに適用して例(多層レジストプロセス)について、図8を参照しながら説明する。

【0065】まず、図8(a)に示すように、Siウェハ51を用意する。このSiウェハ51上には、後工程でパターニングするシリコン酸化膜(不図示)が形成されている。その後、同図(a)に示すように、Siウェハ51の表面にポリアミド酸膜52を回転塗布法により形成する。

【0066】次に図8(b)に示すように、ホットプレート10上で80度/5分、200度/5分、250度/5分、450度/5分のステップベークを行い、ポリアミド酸膜52をポリイミド膜53に転化する。

【0067】次に図8(c)に示すように、照射源(Xeフラッシュランプ)11により、ポリイミド膜53にエネルギー線13を照射し、ポリイミド膜53の表面をグラファイト化する。エネルギー線13の照射1回あたりの照射量は20 J/cm²とし、照射回数は1回とする。エネルギー線13の照射は、パージガス22としての窒素と酸素の混合ガスでホルダ21内をパージしながら行い、ホルダ21内の窒素濃度を5%に制御する。エネルギー線13の照射時に、Siウェハ51の加熱、すなわちポリイミド膜53の加熱は行わない。

【0068】次に図8(d)に示すように、表面がグラファイト化されたポリイミド膜53すなわち帯電防止膜上に、図示しないSOG(Spin On Glass: 塗布型ガラス)膜を形成し、さらにその上にEBレジスト54を塗布した後、加速電圧10 kVの電子ビーム61により所

望のパターンをEBレジスト54上に露光する。

【0069】ここで、グラファイト化されたポリイミド膜53の抵抗は、 $10^8 \sim 10^{10} \Omega$ 程度なので、電子ビーム61によりEBレジスト54に帯電した負電荷（電子）はポリイミド膜53を介してアースに流れ、EBレジスト54の帯電による電子ビーム61の位置ずれを防止できる。その結果、高精度の電子ビーム露光を行えるようになる。

【0070】次にEBレジスト54を現像する。その結果、図8(e)に示すように、EBレジストからなるレジストパターン54が得られる。このとき、図8(d)の工程で電子ビーム61の位置ずれのない高精度な露光が行えたので、高精度のレジストパターン54が得られる。

【0071】この後、レジストパターン54をマスクにして図示しないSOG膜をエッチングし、レジストパターン54をSOG膜に転写し、このパターン転写されたSOG膜およびポリイミド膜53をマスクにして、これらの下の図示しないシリコン酸化膜をエッチングし、シリコン酸化膜からなるパターンを形成する工程、レジストパターン54、図示しないSOG膜およびポリイミド膜53を除去する工程が続く。

【0072】ここで、ポリイミド膜53は、金属薄膜とは異なり、容易に除去できるので、金属薄膜の残存による問題は起こらない。また、図示しないシリコン酸化膜をプラズマエッチングする場合にも、帯電による素子特性の劣化を防止することができる。

【0073】また、グラファイト化されたポリイミド膜は従来の有機防止膜に比べてエッチング耐性が2倍あり、さらにSOG膜はレジストよりもポリイミド膜に対する選択比を高く取れることから、転写特性の向上を効果的に図ることができる。すなわち、図示しないシリコン膜の加工形状を良好なものとしてすることができる。

【0074】このSOG膜を用いた多層レジストプロセスに係る発明を上位概念で表現すると以下になる。

【0075】すなわち、本発明は、基板上に被加工膜を形成する工程と、この被加工膜上に第1の膜を形成する工程と、前記第1の膜を加熱し、前記第1の膜の全体を第2の膜に改質する工程と、前記第2の膜の一部にエネルギー線を照射し、このエネルギー線が照射された部分の前記第2の膜を第3の膜に改質する工程と、この第3の膜を有する第2の膜（以下、改質膜という）上に中間膜を形成する工程と、この中間膜上にレジストパターンを形成する工程と、このレジストパターンをマスクとして前記中間膜をエッチングし、前記レジストパターンのパターンを前記中間膜に転写する工程と、前記レジストパターンおよび前記中間膜のうちの少なくとも中間膜をマスクとして前記改質膜をエッチングし、前記改質膜をパターンニングする工程と、前記レジストパターン、前記

中間膜および前記改質膜のうちの少なくとも改質膜をマスクとして（ただし、前記中間膜を含まない前記レジストパターンと前記改質膜との組合せかなるマスクは除く）、前記被加工膜をエッチングする工程とを有し、かつ前記中間膜として、前記レジストパターンよりも前記改質膜に対するエッチング選択比を高く取れるものを使用することを特徴とするものである。

【0076】（第6の実施形態）図9は、本発明の第6の実施形態に係る電子ビーム露光方法を示す図である。本実施形態の特徴は、第1の実施形態で説明した改質膜形成システムで形成した帯電防止膜を電子ビーム露光に利用することにある。ただし、照射源としては、Xeフラッシュランプではなくレーザー光源を用いる。本実施形態が第5の実施形態と異なる点は、ポリイミド膜の一部分を選択的にグラファイト化し、その結果として絶縁体表面の帯電を利用した位置合わせマークを使用可能にすることにある。

【0077】まず、図9(a)に示すように、負電荷が帯電した領域である位置合わせマーク55が形成されたSiウェハ51を用意し、Siウェハ51の表面にポリイミド酸膜52を回転塗布法により形成する。位置合わせマーク55は、Siウェハ51上に形成された図示しないシリコン酸化膜（不図示）の表面に形成されている。

【0078】次に図9(b)に示すように、ホットプレート10上で80度/5分、200度/5分、250度/5分、450度/5分のステップベークを行い、ポリイミド酸膜52をポリイミド膜53に転化する。

【0079】次に図9(c)に示すように、レーザー光源70により、ポリイミド膜53にエネルギー線としてレーザー光71を照射し、ポリイミド膜53の一部を選択的にグラファイト化する。

【0080】より詳細には、下に位置合わせマーク55が形成された領域およびその周辺を除いた領域に、レーザー光71を選択的に照射する。したがって、位置合わせマーク55およびその近傍上のポリイミド膜53は絶縁体のままとになるので、負電荷が帯電した領域である位置合わせマーク55は消滅しない。

【0081】照射1回あたりのレーザー照射の照射量は 200 mJ/cm^2 とし、照射回数は100回とする。さらに、レーザー光71の照射時にポリイミド膜53を低温加熱する。具体的には、例えば第4の実施形態と同様に、ハロゲンランプからの光を石英製の光ガイドを介してSiウェハ51にあて、Siウェハ51の温度を200℃に設定する。さらにまた、レーザー光71の照射は、バージガス22としての窒素と酸素の混合ガスでホルダ21内をバージしながら、かつホルダ21内の酸素濃度を5%に制御しながら行う。

【0082】なお、レーザー光71を選択的に照射する方法としては、例えば図10～図12に示すビーム光の

露光方法を適用すれば良い。

【0083】図10は、Siウェハ51をステージ81により動かしながらビーム光源83により露光を行う際に、図示しない制御用計算機により、ビーム光源83、ステージ81等を制御し、露光しない領域は通過して、所定の領域のみを露光する方法である。

【0084】このような方法において、露光領域の大きさを100nm程度とすれば、チップ82内の位置合わせマーク55およびその周辺を除く領域のみにビーム光84としてのレーザー光71を選択的に照射することができる。

【0085】ステージ81は連続的に動かしても良い。また、レーザー照射は連続照射でも良いし、断続照射であっても良い。ステージ81を連続的に動かし、断続照射する場合、レーザー光71のビーム径とステージ81のステージ速度を調整して、隣接する照射領域を重畳させることもできる。重畳させない場合でも、帯電した電子がリークできる程度の間隔で照射すれば良い。

【0086】図11は、ステージ81を動かさずに、ビーム走査ミラー85によりビーム光84を反射させて露光を行う際に、図示しない制御用計算機により、ビーム走査ミラー85の走査機構（不図示）、ビームシャッタ86等を制御し、露光しない領域はビームシャッタ86を閉じて、所定の領域のみを露光する方法である。

【0087】図12は、マスク87を用いた選択露光の方法を示している。マスク87は遮光部88および透過部89を有している。したがって、本方法において、遮光部88と位置合わせマーク55との位置を合わせて、一括露光を行えば、位置合わせマーク55およびその周辺を除く領域のみにビーム光84としてのレーザー光71を選択的に照射することができる。

【0088】レーザー光71としてKrFレーザーを用いれば、マスク87としてフォトリソグラフィに用いるフォトマスクを用いることが可能となる。また、一括露光ではなく、マスク87上にビーム光84を走査することでも、選択的露光（照射）は可能である。

【0089】次に図9（d）に示すように、EBレジスト54を塗布し、EBレジスト54の表面を電子ビーム72で走査し、2次反射電子を図示しない検出器で検出し、この検出結果（2次電子放出効率の違い）に基づいて位置合わせマーク55の位置を検出し、この検出した位置合わせマーク55の位置情報に基づいて、電子ビーム73でEBレジスト54を露光する。このとき、第5の実施形態と同様に、EBレジスト54の帯電を防止できるので、高精度の電子ビーム露光を行える。

【0090】その後、EBレジスト54を現像する。その結果、図9（e）に示すように、EBレジストからなるレジストパターン54が得られる。このとき、第5の実施形態と同様の理由により、高精度のレジストパターン54が得られる。

【0091】この後、レジストパターン54をマスクにしてポリイミド膜53およびその下の図示しないシリコン酸化膜をエッチングし、シリコン酸化膜からなるパターンを形成する工程、レジストパターン54およびポリイミド膜53を除去する工程が続く。

【0092】本実施形態でも第5の実施形態と同様な効果が得られ、さらに本実施形態によれば、ポリイミド膜53を選択的にグラファイト化しているので、負電荷に帯電した領域を位置合わせマーク55として使用できるようになる。また、レーザー光71の代わりにフラッシュランプによる光を用いても良い。

【0093】以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態では、改質膜の形成方法としてグラファイト化されたポリイミド膜の形成方法について述べたが、本発明は他の機能膜に適用できる。

【0094】また、上記実施形態では、本発明を電子ビーム露光で使用する帯電防止膜の形成方法に適用した場合について述べたが、本発明はプラズマエッチングで使用する帯電防止膜の形成方法にも適用できる。

【0095】さらに、上記実施形態には種々の段階の発明が含まれており、開示される複数の構成要件における適宜な組合せにより種々の発明が抽出され得る。例えば、実施形態に示される全構成要件から幾つかの構成要件が削除されても、発明が解決しようとする課題の欄で述べた課題が解決できる場合には、この構成要件が削除された構成が発明として抽出され得る。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施できる。

【0096】

【発明の効果】以上詳説したように本発明によれば、半導体プロセスと整合性が取れる帯電防止膜等の機能膜を形成するために利用可能な改質膜の形成方法および形成装置を実現できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る改質膜形成システムを示す模式図

【図2】図1の改質膜形成システムの照射・加熱装置のより詳細な構成を示す図

【図3】Xeフラッシュランプの分光特性を示す図

【図4】加熱時の温度制御の一例を示す図

【図5】本発明の第2の実施形態に係る改質膜の形成方法を示す図

【図6】ポリアミド酸膜およびポリイミド膜の吸光特性を示す図

【図7】本発明の第3および第4の実施形態に係る改質膜の形成方法を示す図

【図8】本発明の第5の実施形態に係る電子ビーム露光方法を示す図

【図9】本発明の第6の実施形態に係る電子ビーム露光方法を示す図

【図10】レーザー光を選択的に照射する方法を説明するための図

【図11】レーザー光を選択的に照射する他の方法を説明するための図

【図12】レーザー光を選択的に照射するさらに別の方法を説明するための図

【図13】予備加熱を行わない場合のポリイミド膜の焼成温度とポリイミド膜の表面抵抗との関係を示す図

【符号の説明】

- 1…塗布膜形成装置（膜形成手段）
- 2…加熱装置（第1の加熱装置）
- 3…照射・加熱装置（照射手段、第2の加熱手段）
- 4…搬送装置
- 5…ウェハ
- 6…ウェハキャリア
- 7…回転部
- 8…ノズル
- 9…薬液
- 10…ホットプレート（第1の加熱手段）
- 11…照射源
- 12…加熱器（第2の加熱手段）
- 13…エネルギー線
- 21…ホルダ
- 22…バージガス
- 23…光ガイド

24…ハロゲンランプ

31…石英ウェハ

32…ポリアミド酸膜

33…ポリイミド膜

41…石英ウェハ

42…ポリアミド酸膜

43…ポリイミド膜

51…Siウェハ

52…ポリアミド酸膜

53…ポリイミド膜

54…EBレジスト（レジストパターン）

55…位置合わせマーク

61…電子ビーム

70…レーザー光源

71…レーザー光

72…電子ビーム

81…ステージ

82…チップ

83…ビーム光源

84…ビーム光

85…ビーム走査ミラー

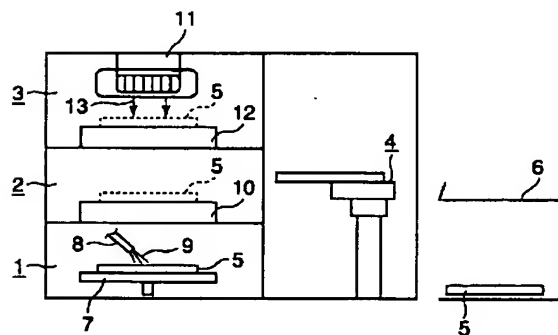
86…ビームシャッター

87…マスク

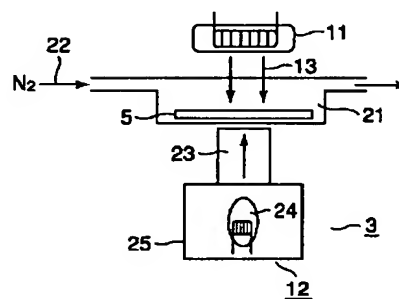
88…遮光部

89…透過部

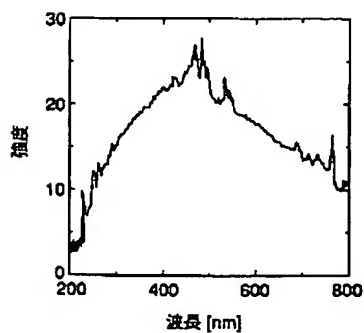
【図1】



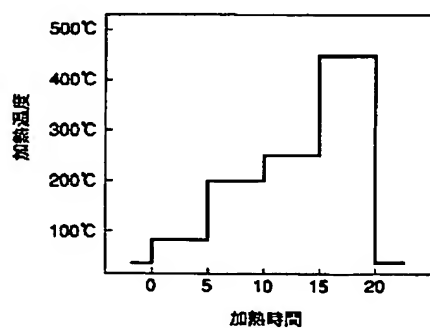
【図2】



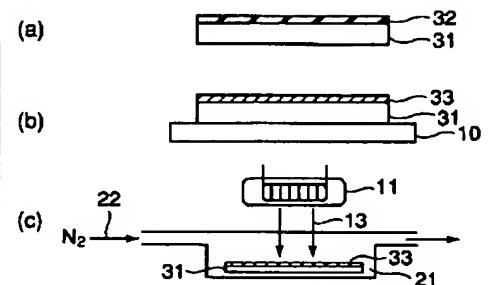
【図3】



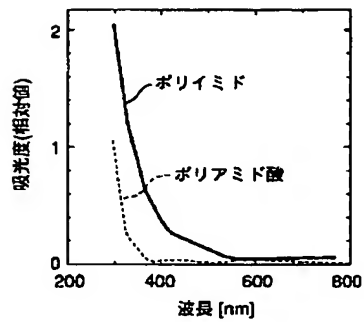
【図4】



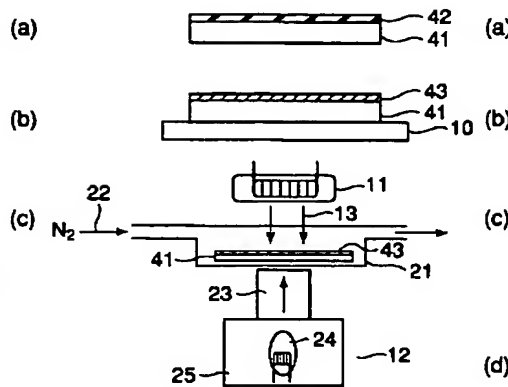
【図5】



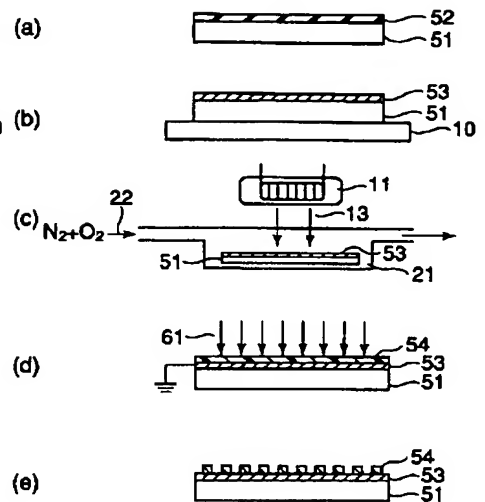
【図6】



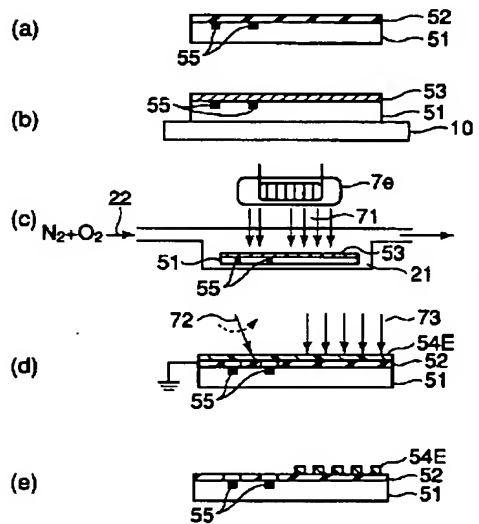
【図7】



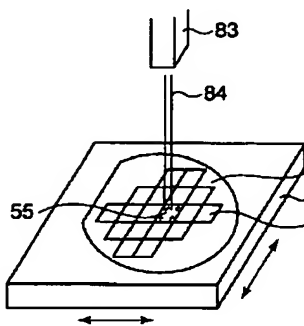
【図8】



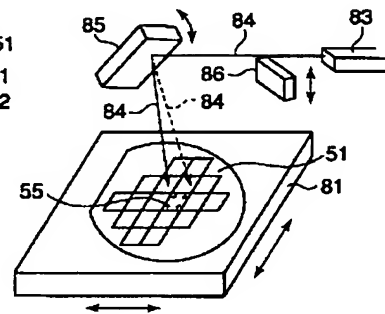
【図9】



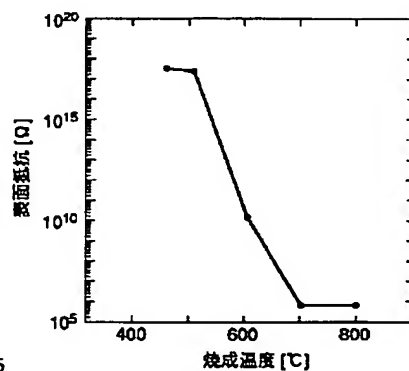
【図10】



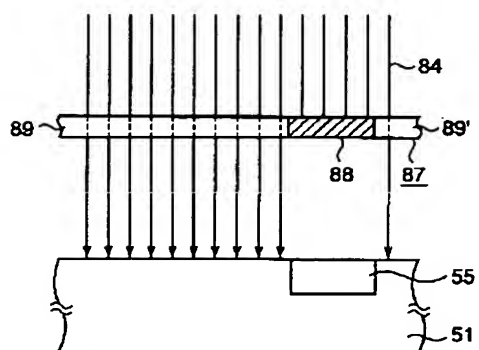
【図11】



【図13】



【図12】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ページ (参考) |
|----------------------------|------|---------------|----------|
| H 0 1 L 21/31 | | H 0 1 L 21/30 | 5 4 1 P |

Fターム(参考) 5F045 AA20 AB07 AF08 DA66 EB19
HA16 HA18 HA19
5F056 DA23
5F058 AA10 AC02 AC10 AD04 AF04
AF06 AG06 AG09 AG10 AH10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.